

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002095968 A**

(43) Date of publication of application: **02.04.02**

(51) Int. Cl.

**B01J 23/58**  
**B01D 53/94**  
**B01J 37/02**  
**F01N 3/08**  
**F01N 3/28**

(21) Application number: **2000291654**

(22) Date of filing: **26.09.00**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor: **NAKANO YASUAKI**  
**UENO HIDEAKI**

**(54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an exhaust gas cleaning catalyst, wherein a matrix is inhibited from being deteriorated so as to prevent the catalyst from deteriorating in strengths, e.g. thermal shock resistance.

**SOLUTION:** This catalyst has a thin film 2 comprising a porous oxide between an alkali-metal-carrying coat layer 4 and a matrix 1. The catalyst can be prevented from being deteriorated in strengths because the ability of the film 2 to inhibit the alkali metal from reacting with the base prevents the matrix from changing in composition.



COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-95968

(P2002-95968A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコート* (参考)
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		37/02	3 0 1 A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 37/02	3 0 1	F 0 1 N 3/08	A 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/08		3/28	3 0 1 C
3/28	3 0 1		3 0 1 P
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-291654(P2000-291654)

(22) 出願日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 仲野 泰彰

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 植野 秀章

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

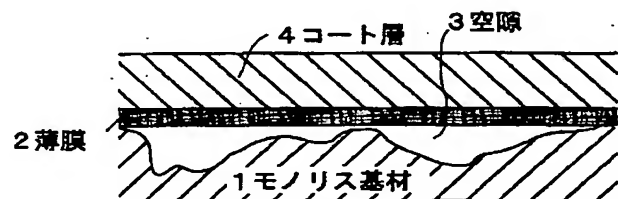
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 基材の劣化を抑制することで、耐熱衝撃性などの強度の低下を防止する。

【解決手段】 アルカリ金属を担持したコート層4と基材1との間に、多孔質酸化物よりなる薄膜2を形成した。薄膜2によりアルカリ金属が基材1と反応するのが抑制されるので、基材組成が変化するのが抑制され、強度の低下を防止することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、該基材の表面に形成され酸化物からなる薄膜と、該薄膜の表面に形成され少なくとも貴金属とアルカリ金属とを担持した多孔質担体よりなるコート層と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記薄膜の厚さは100 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記薄膜は、酸-アルカリ反応により前記基材表面に金属水酸化物の沈殿を形成しそれを焼成して形成されたことを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 基材と、該基材の表面に形成され少なくとも貴金属とアルカリ金属とを担持した多孔質担体よりなるコート層と、からなる排ガス浄化用触媒であって、該コート層の単位長さ当たりで該基材と該コート層とが接触している長さの割合である接触割合を30~85%としたことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車エンジンからの排気系などに用いられる排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは耐熱衝撃性など強度を改良した排ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、二酸化炭素による地球温暖化現象が問題となり、二酸化炭素の排出量を低減することが課題となっている。自動車においても排ガス中の二酸化炭素量の低減が課題となり、燃料を酸素過剰雰囲気希薄燃焼させるリーンバーンエンジンが開発されている。このリーンバーンエンジンによれば、燃費の向上により二酸化炭素の排出量を抑制することができる。

【0003】このリーンバーンエンジンにおいて、常時は酸素過剰の燃料リーン条件で燃焼させ、間欠的に燃料ストイキ〜リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気としてNO<sub>x</sub>を還元浄化するシステムが開発され、実用化されている。そしてこのシステムに最適な触媒として、燃料リーン雰囲気NO<sub>x</sub>を吸蔵し、吸蔵されたNO<sub>x</sub>を燃料ストイキ〜リッチ雰囲気希薄燃焼で放出するNO<sub>x</sub>吸蔵材を用いたNO<sub>x</sub>吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【0004】例えば特開平5-317652号公報には、Baなどのアルカリ土類金属とPtを $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。また特開平6-31139号公報には、Kなどのアルカリ金属とPtを $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。さらに特開平5-168860号公報には、Laなどの希土類元素とPtを $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。

【0005】このNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒を用いれば、空燃比を燃料リーン側からパルス状に燃料ストイキ〜リッチ側となるように制御することにより、排ガスもリーン雰囲気からパルス状にストイキ〜リッチ雰囲気となる。したがって、リーン側ではNO<sub>x</sub>がNO<sub>x</sub>吸蔵材に吸蔵され、それがストイキ〜リッチ側で放出されて排ガス中に多量に含まれる炭化水素(HC)や一酸化炭素(CO)などの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンエンジンからの排ガスであってもNO<sub>x</sub>を効率良く浄化することができる。また排ガス中のHC及びCOは、貴金属により酸化されるとともにNO<sub>x</sub>の還元にも消費されるので、HC及びCOも効率よく浄化される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで自動車用の排ガス浄化用触媒では、自動車の排ガス流路内に安定して保持し、排ガスと触媒成分との接触面積を高めるとともに、圧損の増大を極力抑制する必要がある。そこで従来より、コーディエライトなどのMqO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>複合酸化物から形成されたハニカム形状の基材が用いられ、この基材の表面に触媒成分を担持した多孔質担体よりなるコート層を形成したモノリス触媒が多く用いられている。

【0007】ところがNO<sub>x</sub>吸蔵還元型のモノリス触媒において、NO<sub>x</sub>吸蔵材としてアルカリ金属を用いたものでは、使用中に基材の劣化が生じ、三元触媒など他の触媒に比べて耐熱衝撃性などの強度が低下することが明らかとなった。そのため交換の頻度を高める必要があり、単位使用時間当たりのコストが高いという不具合がある。

【0008】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、基材の劣化を抑制することで耐熱衝撃性などの強度の低下を防止することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、基材と、基材の表面に形成され酸化物からなる薄膜と、薄膜の表面に形成され少なくとも貴金属とアルカリ金属とを担持した多孔質担体よりなるコート層と、からなることにある。

【0010】薄膜の厚さは100 $\mu$ m以下であることが望ましく、薄膜は酸-アルカリ反応により基材表面に金属水酸化物の沈殿を形成しそれを焼成して形成することが望ましい。

【0011】また上記課題を解決するもう一つの本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、基材と、基材の表面に形成され少なくとも貴金属とアルカリ金属とを担持した多孔質担体よりなるコート層と、からなる排ガス浄化用触媒であって、コート層の単位長さ当たりで基材とコート層とが接触している長さの割合である接触割合を30~85%としたことにある。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本願発明者らは、基材の劣化原因

について鋭意研究した。例えば  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  複合酸化物からなるコーディエライトなどの構造体を基材とし、貴金属とアルカリ金属を担持した  $NO_x$  吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒では、アルカリ金属を含まないものに比べて熱膨張係数が高くなることが明らかとなった。熱膨張係数が高くなると、耐熱衝撃性が低下して強度が低下する。

【0013】そして上記不具合が生じた触媒中のアルカリ金属の担持分布を調査したところ、基材中にもアルカリ金属が存在していた。したがって上記不具合の原因としては、基材成分（特に  $SiO_2$ ）とアルカリ金属との反応がコート層と基材との界面から優先的に生じて、基材の複合酸化物組成が変化してしまうことにあることが解明された。

【0014】そこで本発明では、基材とコート層との間に酸化物からなる薄膜が介在した構成としている。このような構成としたことにより、コート層中のアルカリ金属と基材とが直接接触するのが回避され、アルカリ金属と基材成分との反応を抑制することができる。したがって基材組成が変化するのが抑制され、強度の低下を防止することができる。

【0015】また本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒では、コート層の単位長さ当たりで基材とコート層とが接触している長さの割合である接触割合を30～85%としている。コート層中のアルカリ金属と基材成分との反応は、コート層と基材との接触界面から優先的に起こる。したがってこのように構成したことにより、コート層と基材との接触界面が低減されるため、コート層中のアルカリ金属と基材とが直接接触する確率が低くなり、アルカリ金属と基材成分との反応を抑制することができる。

【0016】基材としては、コーディエライトなどの  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  系複合酸化物、 $TiO_2-Al_2O_3$  系複合酸化物、 $Si_3N_4$  などが例示されるが、耐熱性に特に優れた  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  系複合酸化物が望ましい。この基材の形状は、ハニカム形状、発泡体などの多孔質形状、網状、ベレット状など排ガスとの接触面積が大きなものであれば特に制限されない。また金属箔などから形成された基体上に上記基材の粉末をコートしたものを基材とすることもできる。

【0017】酸化物からなる薄膜としては、アルカリ金属と反応しにくいものあるいはアルカリ金属と反応しないもの、さらには基材及びコート層との接着性に優れたものが望ましい。このような薄膜の材質としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、イットリア、セリア、スピネルなどの酸化物、あるいはこれらの複数種からなる複合酸化物が好ましく例示される。コート層に含まれる酸化物と同種のものが特に好ましい。

【0018】この薄膜は、厚さが  $100\mu m$  以下であることが望ましい。薄膜の厚さが  $100\mu m$  を超えると、薄膜自体の特性が触媒全体の特性に影響を及ぼして熱膨張係

数が急激に増大するため好ましくない。また薄膜の厚さは、少なくとも  $5\mu m$  以上とすることが好ましい。薄膜の厚さが  $5\mu m$  より薄くなると、コート層中のアルカリ金属の基材への移行を阻止することが困難となり、アルカリ金属と基材成分との反応確率が高くなってしまう。

【0019】基材表面に薄膜を形成するには、例えば薄膜源となる酸化物の粉末を付着させた後に焼成する方法がある。この場合には、酸化物粉末の粒径と付着量を調整することで所望の膜厚の薄膜を形成することができる。なお酸化物粉末の粒径が  $5\mu m$  を超えると緻密な薄膜を形成しにくくなり、コート層中のアルカリ金属と基材との反応が進行しやすくなるので、酸化物粉末の粒径は  $5\mu m$  以下とすることが望ましい。

【0020】焼成温度は  $600\sim 1500^\circ C$  の範囲が望ましい。焼成温度が  $600^\circ C$  未満では緻密な薄膜を形成することが困難となり、アルカリ金属と基材成分との反応が生じるようになる。またコーディエライトの耐熱温度が  $1500^\circ C$  であるので、焼成温度の上限は  $1500^\circ C$  とすることが好ましい。

【0021】また基材表面に薄膜を形成する場合、酸-アルカリ反応により基材表面に金属水酸化物の沈殿を形成しそれを焼成して形成することもできる。例えば硝酸ジルコニウム水溶液中に基材を浸漬し、そこへアンモニアを加えれば、基材表面に水酸化ジルコニウムの沈殿が析出する。これを焼成することによって、基材表面にジルコニアの薄膜を形成することができる。

【0022】コーディエライトなどの基材表面には、微視的に無数の凹凸が存在しているが、上記した酸化物粉末を付着させて焼成する方法では微細な凹部にまで薄膜を形成することが困難であり、薄膜が凹部を覆ったようになって薄膜と基材表面との間に空隙が形成される場合がある。このような場合には、その空隙を伝わってコート層中のアルカリ金属が基材へ侵入する場合がある。

【0023】そこで上記した酸-アルカリ反応を用いる方法で薄膜を形成することが特に望ましい。分子レベルの反応である酸-アルカリ反応によって生成した沈殿はきわめて微細であるので、基材表面の微細な凹部にも入り込んで薄膜が形成される。したがって薄膜と基材表面との間に空隙が形成されるのが防止され、アルカリ金属と基材成分との反応を一層抑制することができる。

【0024】また薄膜は、PVD法あるいはCVD法などで形成することも可能である。

【0025】コート層は、多孔質担体と、多孔質担体に担持された少なくとも貴金属とアルカリ金属とから構成される。多孔質担体としては、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CeO_2$  などから種々選択して用いることができる。これらの酸化物を単独で用いてもよいし、複数種類混合して用いてもよく、複数種の複合酸化物として用いることもできる。例えば触媒活性の点からは少なくとも  $Al_2O_3$  を含むことが好ましく、 $TiO_2$  を混合すれば耐硫黄被毒性が向上

する。また $\text{CeO}_2$ あるいは $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 固溶体を混合すれば、その酸素吸蔵放能により浄化活性が向上する。

【0026】コート層を薄膜表面に形成するには、従来の基材表面に形成する場合と同様に行うことができ、スラリーを被覆後に焼成する方法などを用いることができる。

【0027】貴金属としては、Pt, Rh, Pd, Ir, Ruなどから選択して用いることができる。このうち一種でもよいし、複数種類を担持することもできる。その担持量は、触媒1リットル当たり0.1~20重量%程度が好ましい。

【0028】アルカリ金属としてはK, Na, Csなどが例示される。アルカリ金属の担持量は、触媒1リットル当たり0.01~1.0モルの範囲が好ましい。この範囲より少ないと $\text{NO}_x$ 吸蔵能が低くなり、この範囲を超えて担持すると消費される $\text{SiO}_2$ 量が多くなって基材の強度に不足するようになる。

【0029】また $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の場合には、アルカリ金属に加えてアルカリ土類金属及び希土類元素の少なくとも一方を担持することも好ましい。アルカリ土類金属としてはBa, Be, Ca, Mg, Srなどが例示される。また希土類元素としてはSc, Y, La, Yb, Nd, Smなどが例示される。なおアルカリ土類金属及び希土類元素は $\text{SiO}_2$ とは反応しないので、従来と同様に触媒1リットル当たり0.1~2モルとするのが好ましい。

【0030】本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒では、薄膜を形成せず、コート層の単位長さ当たりで基材とコート層とが接触している長さの割合である接触割合を30~85%としている。このように構成したことにより、コート層と基材との接触界面が低減されるため、コート層中のアルカリ金属と基材とが直接接触する確率が低くなり、アルカリ金属と基材成分との反応を抑制することができる。接触割合が30%より低くなると、アルカリ金属と基材成分との反応は生じにくくなるものの、コート層と基材との接合強度が低下するため排ガス浄化用触媒の強度が低くなってしまふ。また接触割合が85%より高くなると、アルカリ金属と基材成分との反応確率が高くなってしまふ。

【0031】このように接触割合を30~85%とするには、基材の表面粗さを調整することで用意を行うことができる。

【0032】なお本発明の排ガス浄化用触媒は、コート層にアルカリ金属を含むものであればよく、 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒、 $\text{NO}_x$ 吸収触媒、あるいは場合によっては三元触媒、酸化触媒などとして用いることができる。

【0033】

【実施例】（実施例1）コーディエライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）製のハニカム形状のモノリス基材を用意し、平均粒径1 $\mu\text{m}$ の $\alpha$ アルミナ粉末を付着させた後、大気中にて1000°Cで5時間焼成して薄膜を形成した。 $\alpha$

アルミナ粉末の付着量をモノリス基材1リットル当たり50g~300gの間で複数水準とって、5~120 $\mu\text{m}$ の厚さの薄膜をそれぞれ形成した。

【0034】次に $\gamma$ アルミナ粉末を主成分とするスラリーを、各種厚さの薄膜をもつモノリス基材にそれぞれウオッシュコートし、250°Cで乾燥後大気中にて300°Cで2時間焼成してコート層をそれぞれ形成した。コート層は、モノリス基材1リットルあたりそれぞれ180gである。

【0035】そして所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液を用い、コート層及び薄膜をもつモノリス基材を浸漬して引き上げた後500°Cで2時間焼成してPtをそれぞれ担持した。Ptの担持量はいずれも0.1g/Lである。次いで所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を含浸させ、250°Cで20分乾燥後500°Cで30分焼成してカリウムを担持した。カリウムの担持量はいずれも0.3mol/Lである。

【0036】（比較例1）薄膜を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の触媒を調製した。

【0037】＜試験・評価＞それぞれの触媒をエンジンベンチに配置し、気筒のガソリンエンジンからの排ガスを空間速度80000 $\text{h}^{-1}$ 、触媒床温度800°Cの条件で50時間流す耐久試験を行った。その後、各触媒の熱膨張係数とカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。

【0038】反応率の測定は、先ず水で触媒中の活性なカリウムを抽出してその量（ $Q_1$ ）を測定し、その後の触媒全体のカリウム量（ $Q_2$ ）とコート層中のカリウム量（ $Q_3$ ）を原子吸光法によって測定した。そして次式によって反応率を算出した。それぞれの結果を図1に示す。

【0039】

$$\text{反応率} = 100 \times (Q_2 - Q_3) / (Q_1 + Q_2)$$

図1より、薄膜を形成することによって反応率が大きく低下していることが明らかである。つまり薄膜を形成することによって基材成分とカリウムとの反応が抑制されるので、モノリス基材の強度の低下を防止することができる。ただし薄膜の厚さが5 $\mu\text{m}$ 未満では、その効果がきわめて小さいので、薄膜の厚さは5 $\mu\text{m}$ 以上とすることが望ましい。

【0040】一方、薄膜を形成しても、その厚さが100 $\mu\text{m}$ 以内であれば熱膨張係数の増大は僅かである。しかし薄膜の厚さが100 $\mu\text{m}$ を超えると熱膨張係数が著しく大きくなっているので、薄膜の厚さは100 $\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましいことがわかる。

【0041】（実施例2）実施例1と同様のモノリス基材を用い、同様にして $\alpha$ アルミナ粉末を100g/L付着させた後、大気中にて200~1500°Cの範囲の種々の温度水準でそれぞれ5時間焼成して薄膜を形成した。薄膜の膜厚はそれぞれ50 $\mu\text{m}$ である。そして実施例1と同様に

してそれぞれコート層を形成し、同様にしてそれぞれPtとカリウムを担持した。

【0042】得られたそれぞれの触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行い、その後実施例1と同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。結果を図2に示す。

【0043】図2より、薄膜の焼成温度が600℃未満では反応率が高くなっていることから、焼成温度は600℃以上とすることが望ましいことがわかる。なおコーディエライトの耐熱温度は1500℃であるので、焼成温度は1500℃以下とする必要がある。

【0044】(実施例3)実施例1と同様のモノリス基材を用い、平均粒径が0.1~10μmの間の複数水準のαアルミナ粉末を100g/Lそれぞれ付着させた後、それぞれ大気中にて1100℃で5時間焼成して薄膜を形成した。そして実施例1と同様にしてそれぞれコート層を形成し、同様にしてそれぞれPtとカリウムを担持した。

【0045】得られたそれぞれの触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行い、その後実施例1と同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。結果を図3に示す。

【0046】図3より、αアルミナ粉末の粒径が5μmを超えると反応率が高くなり、好ましくない。これは薄膜が緻密化されにくいと考えられる。したがって粉末の粒径は5μm以下が望ましいことが明らかである。

【0047】(実施例4)αアルミナに代えて、ジルコニア、スピネル、イットリア、セリア、チタニア-ジルコニア複合酸化物の各粉末を用い、それぞれ100g/L付着させた後、実施例1と同様に焼成してそれぞれの薄膜を形成した。そして実施例1と同様にしてそれぞれコート層を形成し、同様にしてそれぞれPtとカリウムを担持した。

【0048】得られたそれぞれの触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行い、その後実施例1と同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。結果を図4に示す。なお図4には比較例1の結果も示し、薄膜の厚さを横軸としている。

【0049】図4より、αアルミナ以外の他の酸化物又は複合酸化物から形成された薄膜であっても、αアルミナの薄膜と同様にカリウムと基材成分との反応が抑制されていることがわかる。

【0050】(実施例5)所定濃度の硝酸ジルコニウム水溶液中に所定量のアンモニア水を混合し、直ちに実施例1と同様のモノリス基材を浸漬して所定時間保持し、モノリス基材表面に水酸化ジルコニウムの沈殿を析出させた。その後モノリス基材を引き上げ、250℃で2時間乾燥後、大気中にて1000℃で3時間焼成した。これによりモノリス基材表面にジルコニアからなる厚さ2.5μmの薄膜を形成した。その後実施例1と同様にして薄膜表面にコート層を形成し、同様にしてPtとカリウムを担持

した。

【0051】(実施例6)硝酸ジルコニウム水溶液に代えて所定濃度の硝酸アルミニウム水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして薄膜を形成した。薄膜の厚さは6μmである。その後実施例1と同様にして薄膜表面にコート層を形成し、同様にしてPtとカリウムを担持した。

【0052】<試験・評価>実施例5、6及び比較例1の触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行った後、同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。結果を図5に示す。

【0053】図5より、酸-アルカリ反応によって形成された薄膜であっても、実施例1~実施例4と同様にカリウムと基材成分との反応が抑制されていることがわかる。そして図1と比較すると、薄膜の厚さが薄くても反応率を低くできることがわかる。これには以下のような理由が考えられる。

【0054】つまり用いたモノリス基材1の表面には微細な凹凸が多数存在しているため、実施例1のように平均粒径が0.5μmのαアルミナ粉末を付着させても凹部にまで十分に付着させることは困難となり、図6のように薄膜2とモノリス基材1の間には空隙3が生じる場合がある。そのためコート層4に担持されているカリウムが空隙3を通じてモノリス基材1と接触し、カリウムと基材成分との反応が生じやすい。

【0055】一方、分子レベルの反応である酸-アルカリ反応によって生じた金属水酸化物の沈殿は、その粒径がきわめて微細であるためにモノリス基材1の凹部10の表面にも析出する。したがって図7に示すように、形成された薄膜2'とモノリス基材1の間には空隙3が生じにくく、カリウムと基材成分との反応が生じにくい。

【0056】(実施例7)実施例1と同様のモノリス基材を用い、押出成形の型に加工を施したものをを用いて表面粗さが種々異なるモノリス基材を形成した。そして薄膜を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にしてそれぞれコート層を形成し、同様にしてPtとカリウムをそれぞれ担持した。各触媒におけるコート層とモノリス基材との接触割合は、断面の電子顕微鏡写真での測定の結果、20~85%であった。

【0057】(比較例2)コート層とモノリス基材との接触割合が95%であること以外は実施例7と同様である。この触媒は、従来の触媒に相当する。

【0058】<試験・評価>実施例7及び比較例2の触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行った後、同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。また耐久試験前の触媒におけるモノリス基材の強度を圧縮強度測定器によって測定した。それぞれの結果を図8に示す。

【0059】図8より、コート層とモノリス基材との接触割合が85%を超えると反応率が高すぎて好ましくな

い。またコート層とモノリス基材との接触割合が低下するにつれて反応率が低くなっているものの、30%より小さいとモノリス基材の強度が低すぎて実用に供せない。したがってコート層とモノリス基材との接触割合は、30～85%の範囲とすることが望ましいことが明らかである。

【0060】（実施例8）図9に模式的に示すような表面粗さをもつモノリス基材を用い、薄膜を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にしてコート層を形成し、同様にPtとカリウムを担持した。この触媒におけるコート層とモノリス基材との接触割合は、断面の電子顕微鏡写真での測定の結果50%である。

【0061】（実施例9）図10に模式的に示すような表面粗さをもつモノリス基材を用い、薄膜を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にしてコート層を形成し、同様にPtとカリウムを担持した。この触媒におけるコート層とモノリス基材との接触割合は、断面の電子顕微鏡写真での測定の結果40%である。

【0062】＜試験・評価＞実施例8及び実施例9の触媒について実施例1と同様に耐久試験を行った後、同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率をそれぞれ測定した。また耐久試験前の触媒におけるモノリス基材の強度を圧縮強度測定器によって測定した。それぞれの結果を図11に示す。なお図11には比較例2の触媒の結果も示している。

【0063】図11より、図9及び図10に示すような表面粗さ形状とすることにより、強度は若干低下するものの、カリウムと基材成分との反応が抑制されていることが明らかである。

【0064】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によ\*

れば、コート層中のアルカリ金属と基材成分との反応が抑制されるため基材の強度の低下を抑制することができる。したがって担持成分としてアルカリ金属を用いても基材の耐熱衝撃性が低くなるような不具合がないので、劣化までの使用期間を長くすることができ、単位使用時間当たりのコストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜の厚さと、カリウムと基材組成の反応率及び熱膨張係数との関係を示すグラフである。

10 【図2】薄膜の焼成温度と、カリウムと基材組成の反応率との関係を示すグラフである。

【図3】薄膜の原料酸化物の粒径と、カリウムと基材組成の反応率との関係を示すグラフである。

【図4】各種酸化物から形成された薄膜をもつ触媒のカリウムと基材組成の反応率を示すグラフである。

【図5】酸-アルカリ反応で形成された薄膜の厚さと、カリウムと基材組成の反応率との関係を示すグラフである。

20 【図6】実施例1の触媒を模式的に示す拡大断面図である。

【図7】実施例5、6の触媒を模式的に示す拡大断面図である。

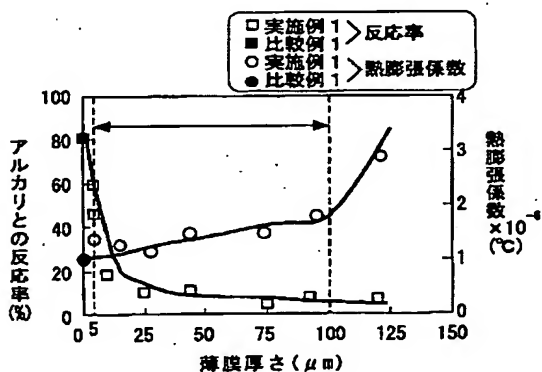
【図8】コート層と基材の接触割合と、カリウムと基材組成の反応率及び強度との関係を示すグラフである。

【図9】実施例8で用いたモノリス基材の模式的断面図である。

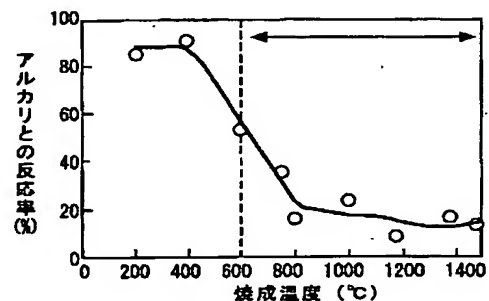
【図10】実施例9で用いたモノリス基材の模式的断面図である。

30 【図11】コート層と基材の接触割合と、カリウムと基材組成の反応率及び強度との関係を示すグラフである。

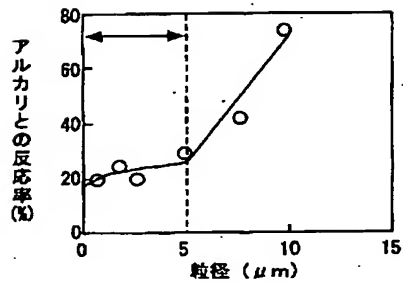
【図1】



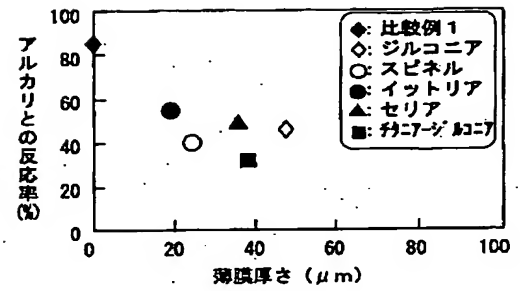
【図2】



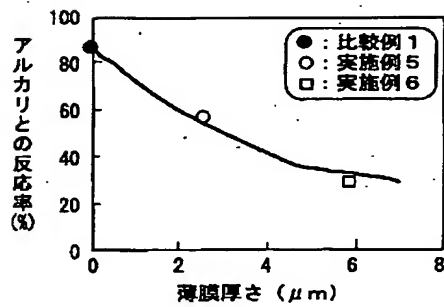
【図3】



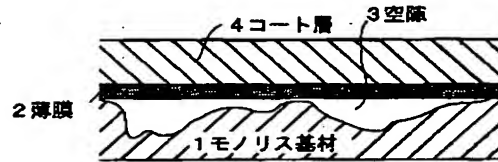
【図4】



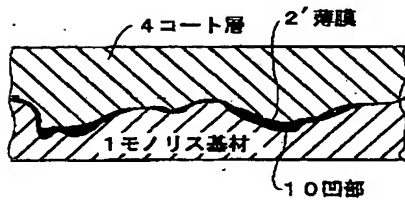
【図5】



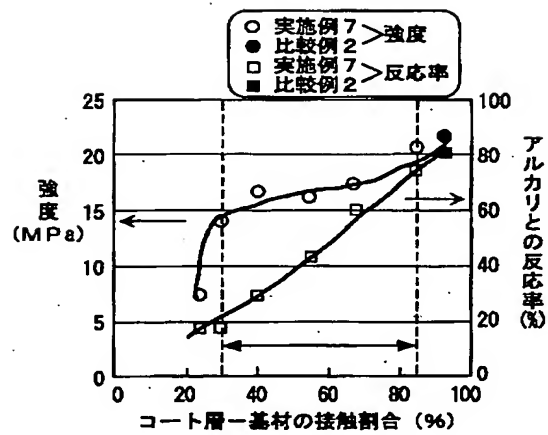
【図6】



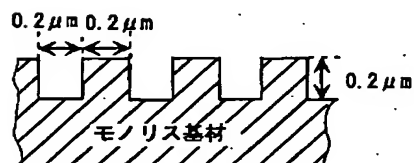
【図7】



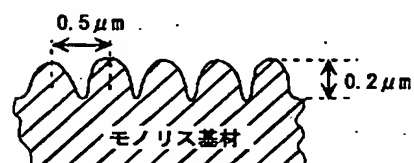
【図8】



【図9】

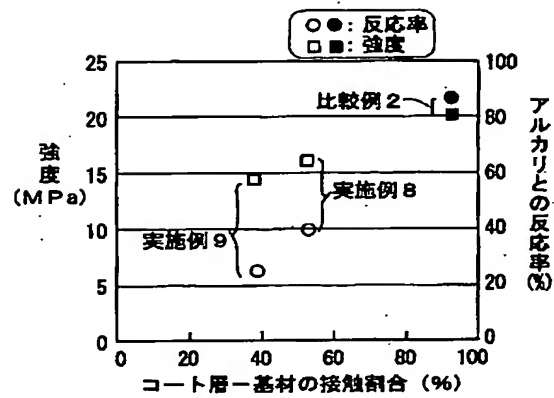


【図10】





【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F 0 1 N 3/28

識別記号

3 0 1

F I

B 0 1 D 53/36

テーマコード (参考)

1 0 2 B

1 0 2 H

F ターム (参考) 3G091 AA12 AB06 BA07 GA01 GA06

GB02W GB03W GB04W GB05W

GB06W GB07W GB10X GB17X

4D048 AA06 AB02 AB07 BA03X

BA10X BA14X BA30X BA31Y

BA32Y BA33Y BA41X BB02

EA04

4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B

BA04A BA05A BA05B BA13A

BA13B BA20A BB02A BB02B

BB04A BB04B BB06A BB11A

BC01A BC02A BC03A BC03B

BC06A BC09A BC10A BC11A

BC12A BC13A BC40A BC43A

BC51A BC69A BC70A BC71A

BC72A BC74A BC75A BC75B

BD05A CA03 CA08 CA13

EA19 EB03 EB15X EB15Y

EC28 ED03 ED06 EE06 FA03

FA06 FB08 FB15 FB30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**